

⑪ BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

⑫ Offenlegungsschrift  
⑪ DE 3117514 A1

⑬ Int. Cl. 3:  
C 08 G 65/48  
C 08 F 212/08  
C 08 L 71/04

⑭ Aktenzeichen:  
⑮ Anmeldetag:  
⑯ Offenlegungstag:

P 31 17 514.7  
2. 6. 81  
2. 12. 82

⑰ Anmelder:  
BASF AG, 6700 Ludwigshafen, DE

⑱ Erfinder:  
Brandstetter, Franz, Dipl.-Chem. Dr., 6730 Neustadt, DE;  
Hambrecht, Juergen, Dipl.-Chem. Dr., 6903  
Neckargemünd-Dilsberg, DE; Naermann, Herbert,  
Dipl.-Chem. Dr., 6719 Wattenheim, DE

DE 3117514 A1

⑲ Aromatische Polyether mit olefinischen Endgruppen

Polyphenylenether mit olefinischen polymerisierbaren Endgruppen sowie Verwendung solcher Polyphenylenether zur Herstellung von Copolymerisaten mit anderen polymerisierbaren Doppelbindungen enthaltenden Verbindungen.

(31 17 514)

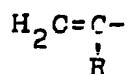
DE 3117514 A1

DE 3117514 A1

Patentansprüche

1. Polyphenylenether, dadurch gekennzeichnet, daß sie olefinische Endgruppen der allgemeinen

5 Formel enthalten



10 wobei R Wasserstoff oder ein aliphatischer Alkylrest sein kann.

2. Verwendung der olefinische Endgruppen enthaltenden Polyphenylenether zur Herstellung von Copolymerisaten mit anderen polymerisierbare Doppelbindungen

15 enthaltenden Verbindungen.

20

25

30

35 67/81 vG/Rei 29.04.81

"Aromatische Polyether mit olefinischen Endgruppen"

Die Erfindung betrifft aromatische Polyether mit olefinischen polymerisierbaren Endgruppen.

5

Aromatische Polyether mit olefinischen Gruppen sind beispielsweise in der DE-OS 29 17 819 (US-PS 4 207 406) beschrieben. Hierbei handelt es sich z.B. um Copolymerisate von 2,6-Dimethylphenol und 2-Allyl-6-methylphenol. Versucht man derartige Copolymerisate mit anderen copolymerisierbaren Monomeren zu polymerisieren, so können leicht vernetzte unlösliche Produkte entstehen, deren weitere Verarbeitung schwierig ist.

15

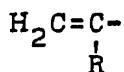
Außerdem sind acylgekoppelte Polymere von chinongekoppelten Polyphenylenoxiden bekannt, die unter anderem als Acylkomponente die Maleinsäure enthalten können (DE-OS 28 22 859, US-PS 4 156 772). Diese mit Maleinsäure gekoppelten Polyphenylenoxide sind aber z.B. nicht geeignet, mit anderen Doppelbindungen enthaltenden Monomeren zu copolymerisieren, so daß sie als Copolymerisationskomponenten nicht in Frage kommen.

20

Der vorliegenden Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, aromatische Polyether mit olefinischen, polymerisierbaren Endgruppen zu schaffen.

25

Die Aufgabe wird erfindungsgemäß gelöst, durch aromatische Polyether, die eine olefinische Endgruppe der allgemeinen Formel enthalten



30 35 wobei Wasserstoff oder ein aliphatischer Alkylrest sein kann.

1 Gegenstand der Erfindung sind daher Polyphenylenether  
des Patentanspruches 1.

5 Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist die Verwen-  
dung der olefinische Endgruppen enthaltenden Polyphenylen-  
ether nach Anspruch 1 zur Herstellung von Copolymeri-  
saten mit anderen polymerisierbare Doppelbindungen ent-  
haltenden Verbindungen.

10 Unter aromatischen Polyethern werden Polyphenylenoxide  
verstanden, bei denen der Ethersauerstoff der einen  
Einheit an den aromatischen Ring der benachbarten Ein-  
heit gebunden ist. Bevorzugt handelt es sich bei den Poly-  
ethern um Verbindungen auf der Basis von in ortho-Posi-  
15 tion disubstituierten Polyphenylenoxiden. Dabei sollen  
mindestens 20 Einheiten miteinander verknüpft sein. Die  
Polyether können in ortho-Stellung zum Sauerstoff Was-  
serstoff, Halogen, Kohlenwasserstoffe, Halogenkohlenwas-  
serstoffe, Phenylreste und Kohlenwasserstoff-oxi-Reste  
20 tragen. So kommen in Frage: Poly(2,6-dichlor-1,4-pheny-  
len)-ether, Poly(2,6-diphenyl-1,4-phenylen)ether,  
Poly(2,6-dimethyl-1,4-phenylen)-ether, Poly(2,6-dibrom-  
-1,4-phenylen)ether. Derartige Polyether haben freie  
phenolische Hydroxylendgruppen.

25 Die aromatischen Polyether werden u.a. durch Selbst-  
kondensation der entsprechend einwertigen Phenole  
durch Einwirken von Sauerstoff in Gegenwart eines  
Katalysatorsystems, wie es beispielsweise in den  
30 US-PSen 3 219 625, 3 306 874, 3 306 875, 3 956 442,  
3 965 069, 3 972 851 beschrieben ist, hergestellt.

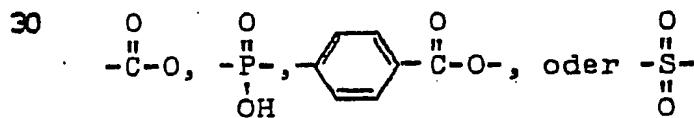
Bei den olefinischen polymerisierbaren Endgruppen handelt es sich um eine vinylische bzw. allylische Gruppierung. Bevorzugt sind vinylische Endgruppen.

5 Die Herstellung der aromatischen Polyether mit olefinischer Endgruppe erfolgt u.a. durch die Umsetzung der freien phenolischen Hydroxylendgruppe mit einer Verbindung, die eine vinylische Endgruppe und eine mit der Hydroxylendgruppe des aromatischen Polyethers reagierende, 10 zu einer Verknüpfung von Polyether und vinylischer Endgruppe tragenden Verbindung enthält. Beispielsweise kommen in Betracht eine olefinische Doppelbindung enthaltende Säurehalogenide, -anhydride bzw. -ester, Epoxide und Isocyanate. In Frage kommen beispielsweise: Acrylsäurechlorid, Methacrylsäurechlorid, Methacrylsäureanhydrid, 15 p-Vinyl-benzoylchlorid, Vinylphosphonsäuredichlorid, Vinylsulfonsäurechlorid, Vinylisocyanat, Vinylchloriden. Bevorzugt ist dabei Methylacrylsäurechlorid Vinylphosphonsäuredichlorid und Vinylphosphonsäurechlorid.

20 Bevorzugt sind Polyphenylenether, die eine olefinische Endgruppe der allgemeinen Formel enthalten



worin R die oben angegebene Bedeutung hat und A folgende Gruppierung



sein kann.

Die Umsetzung des aromatischen Polyethers mit diesen Verbindungen erfolgt bevorzugt in organischen Lösungsmitteln wie es beispielsweise in der Schrift "The chemistry of the hydroxyl group Part 1 S. 453 bis 503 (1971) Interscience Publishers Landon - New York - Sydney - Toronto - von S. Patai beschrieben ist. Die Reaktion kann dabei in Gegenwart von Katalysatoren wie tert. Amine oder sogenannten "Phasentransferkatalysatoren" wie quartären Ammonium-, Phosphonium-, Arsenium- und tertiären Sulfonium-Verbindungen erfolgen.

Die erfindungsgemäßen aromatischen Polyether können z.B. als Komponente für Mischungen mit anderen Polymeren wie Polystyrol, ABS verwendet werden. Insbesondere können die Polyether mit anderen doppelbindungshaltigen polymerisierbaren Verbindungen, wie beispielsweise Styrol, Acrylnitril, Methacrylsäuremethylester, Alkylester der Acrylsäure, Butadien, Isopren copolymerisiert werden. Es können aber auch Terpolymerivate hergestellt werden, die aus den aromatischen Polyethern mit olefinischer Doppelbindung und zwei weiteren doppelbindungshaltigen Verbindungen, wie beispielsweise Styrol/Acrylnitril, Styrol/Maleinsäuranhydrid, Styrol/Butadien, Acrylnitril/Butadien aufgebaut sind. Solche Copolymerivate eignen sich z.B. als thermoplastische Kunststoffe oder in Kombination mit phosphonhaltigen Verbindungen zur Flammfestausstattung von thermoplastischen Kunststoffen.

Die Erfindung wird anhand nachfolgender Beispiele erläutert. Die in den Beispielen angegebenen Anteile beziehen sich, wenn es nicht anders angegeben auf das Gewicht.

Beispiel 1

122 g Poly(2,6-dimethyl-1,4-phenylen)ether, der durch die Umsetzung von 2,6-Dimethylphenol in Toluol in Gegenwart von Cu-I-Br/Dibutylamin und Sauerstoff hergestellt wurde, mit einer Grenzviskosität von 0,48 dl/g (gemessen bei 30°C in Chloroform) werden in 1100 g Toluol bei 80°C gelöst. Nach dem Abkühlen auf 23°C werden 55 g Dimethylformamid und 22 g Triethylamin zugegeben. Dazu tropft man unter starkem Rühren und unter Stickstoff 160 g Vinylphosphonsäuredichlorid bei 23°C. Bei dieser Temperatur wird nach der Zugabe des Vinylphosphonsäuredichlorid noch 2 Stunden gerührt. Man lässt noch 1 Stunde bei 80°C nachreagieren, kühlt auf Raumtemperatur ab und fällt in 5500 g Methanol aus. Nach dem gründlichen Waschen mit Methanol bzw. Wasser wird bei 1 Torr im Vakuum bei 50°C getrocknet. Das Produkt enthält nach Umfällen 0,25 Gew.-% P und 0,01 Doppelbindungen/100 g Polymerisat (iodometrische Titration nach Anlagerung von  $\text{ICl}_3$ ).

20

Beispiel 2

100 g Poly(2,6-dimethyl-1,4-phenylen)ether, der durch Umsetzung von 2,6-Dimethylphenol in Toluol in Gegenwart von Cu-I-Br(Dibutylamin und Sauerstoff erhalten werde und eine Grenzviskosität von 0,32 dl/g (gemessen bei 30°C in Chloroform) werden in 1000 g Toluol bei 80°C gelöst. Nach dem Abkühlen auf 50°C werden unter starkem Rühren 1 g einer 50%igen wässrigen Natriumhydroxidlösung und 0,01 g Tetrabutylammoniumbromid zur Lösung gegeben. Dazu tropft man im Verlaufe von 5 Minuten eine Lösung von 1,1 g Methacrylsäurechlorid und 0,02 g Di-tert.butylkresol in 10 ml Toluol unter heftigem Rühren bei 50°C. Nach weiteren 10 Minuten lässt man abkühlen, neutralisiert mit verdünnter Essigsäure, fällt in Methanol aus, fil-

triert ab, wäscht mit Methanol und trocknet im Vakuum bei 1 Torr und 50°C. Das Produkt enthält 0,015 Doppelbindungen/100 g Polymerisat.

5 Beispiel 3

Die Reaktion wird analog Beispiel 2 durchgeführt nur, daß anstelle von Methacrylsäurechlorid, 6,3 g Vinylsulfonsäurechlorid verwendet werden. Das Produkt enthält 0,3 Gew.% S und 0,0094 Doppelbindungen/100 g Polymerisat.

Beispiele 4-9

Die in Tabelle 1 angegebenen Mengen der erfundungsgemäßen Polyether aus den Beispielen 1 bis 3 werden in den in Tab. 1 angegebenen Mengen der Comonomeren und Obis 20 Gewichtsteilen Ethylbenzol gelöst und bei 140°C, 12 h in einer unter Stickstoff abgeschmolzenen Hochdruckglasam-pulle (Bombenrohr) polymerisiert. Das erhaltene Polymerisat wird bei 50°C unter Vakuum vom Lösungsmittel und den Restmonomeren befreit. Die Zusammensetzung wird IR-spektroskopisch (Styrol) und mit Hilfe der Elementenanalyse (Acrylnitril bestimmt. Die Grenzviskosität wurde bei 30°C in Chloroform gemessen.

25 Die charakteristischen Daten der Copolymeren sind in Tab. 1 zusammengestellt.

30

35

- 7 - 8.

20

25

30

35

5

6

5

Tabelle 1

Beispiel	Monomerenzusammensetzung			Copolymerzusammensetzung [Gew.%]			Grenzviskosität [dl/g]
	Polyether (Gew.%)	Comonomere (Gew.%)	Ethylbenzol setzung (Gew.%)	Styrol	Acrylnitril	Acrylnitril	
4	Beispiel 1 (8)	Styrol (54) Acrylnitril (18)	(20)	68	20	-	0,53
5	Beispiel 1 (24)	Styrol (42) Acrylnitril (14)	(20)	54	17	-	0,56
6	Beispiel 1 (40)	Styrol (30) Acrylnitril (10)	(20)	38	10	-	0,58
7	Beispiel 2 (40)	Styrol (30) Acrylnitril (10)	(20)	37	13	-	0,38
8	Beispiel 3 (40)	Styrol (60) (0)	(0)	58	-	-	0,39